云 南 植 物 研 究 2001, 23 (2): 256~260
Acta Botanica Yunnanica

小叶臭黄皮的黄酮甙成分*

何红平，朱伟明，沈月毛，杨小生，左国营，郝小江**
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从云南西双版纳的小叶臭黄皮（*Clausena excavata* Burm. f.）中分离到一个新黄酮甙，5，7，5′－三羟基－3′，4′－二甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（1）和4个已知黄酮甙，分别为5，7，3′，5′－四羟基－4′－甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（2），5，7，3′－三羟基－4′－甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（3），5，7，4′－三羟基－3′，5′－二甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（4），5，7，4′－三羟基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（5）。根据 HMQC、HMBC 实验修正了化合物 2～5 C6 和 C8 位碳化学位移的归属。

关键词：芸香科；小叶臭黄皮；黄酮甙；5，7，5′－三羟基－3′，4′－二甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙

中图分类号：Q 946　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253－2700(2001)02－0256－05

Flavonoid Glycosides from *Clausena excavata*

HE Hong－Ping, ZHU Wei－Ming, SHEN Yue－Mao, YANG Xiao－Sheng,
ZUO Guo－Ying, HAO Xiao－Jiang
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204, China)

Abstract: A new flavonoid glycoside, 3′, 4′－dimethoxy－5, 7, 5′－trihydroxyl－flavone 3－O－α－L－rhamnopyranoside (1) and four known flavonoid glycosides were isolated from the aerial part of *Clausena excavata* (Rutaceae), collected from Xishuangbanna, Yunnan, P R China. The ^{13}C NMR assignments for the C6 and C8 of the four known compounds 2－5 were revised by means of 2D NMR experiments.

Key words: Rutaceae; *Clausena excavata*; Flavonoid glycosides; 3′, 4′－dimethoxy－5, 7, 5′－trihydroxyl－flavone 3－O－α－L－rhamnopyranoside

小叶臭黄皮（*Clausena excavata* Burm. f.）系芸香科黄皮属植物，主要分布于越南、老挝、柬埔寨、缅甸、印度和我国南方地区。其根、叶入药，用于治疗感冒发烧，痢疾，肠炎，尿道感染等（中国科学院昆明植物所编，1995）。黄皮属植物富含香豆素和咔唑生物碱（Lakshmi 等，1984）。通过对云南西双版纳的小叶臭黄皮的化学成分进行研究，我们发现了一个新大环内酰胺（clausenlactam）（商立坚等，1993）。本文报道小叶臭黄皮中一个新黄酮甙，5，7，5′－三羟基－3′，4′－二甲氧基黄酮 3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙（1）和4个已知黄酮甙（2－5）。

---

* 基金项目：国家杰出青年基金资助项目（NO. 39525025）
** 通讯联系人，Email: xjhao@mail. kib. ac. cn
收稿日期：2000－02－21，2000－03－09 接受发表

1 R_1=R_2=OMe, R_3=OH
2 R_1=R_3=OH, R_2=OMe
3 R_1=OH, R_2=OMe, R_3=H
4 R_1=R_3=OMe, R_2=OH
5 R_1=R_3=H, R_2=OH

自70年代开始对黄酮的^{13}C NMR进行了归属，A环为5，7－二羟基黄酮类化合物的C6和C8位分别为δ99和δ94左右，至今一直沿用这一指定（Wagner等，1976；Markham等，1978；Lallemand等，1977；Wolbis，1989；龚运淮，1986）。然而根据化合物2和3的2D NMR（HMQC、HMBC）谱，我们发现C6位应为δ94左右，而非δ99左右；C8位应为δ99左右（图1）。并进一步确证A环为5，7－二羟基取代黄酮类化合物C6和C8位的归属都须修正如图1所示。

结果讨论

化合物1　UV中的254、259.5nm（带II）及333nm（带I），IR中的3410（broad），1657，1611 cm^{-1}等吸收峰表明1为黄酮醇。1的^{1}H NMR中的δ7.00（2H，s），6.39（1H，d，2.1），6.21（1H，d）以及^{13}C NMR谱中δ94.9（CH）和δ100.0（CH）表明该化合物为5，7，3′，4′，5′五氧取代黄酮醇类。δ103.6（CH）、71.9（CH）、72.1（CH）、72.3（CH）、73.2（CH）和17.7（CH_3）表明为鼠李糖甙。

化合物2的IR、UV、^{1}H和^{13}C NMR谱表明其同1一样为5，7，3′，4′，5′五氧取代的黄酮醇鼠李糖甙。HMBC谱中鼠李糖C1位的质子δ5.30（d，1.7）与甙元黄酮醇的3位碳相关，表明α型鼠李糖连在C3位。δ60.9的甲氧基与C4′相关，表明甲氧基连在C4′位。故**2**为**5**，7，3′，5′－四羟基－4′－甲氧基黄酮3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙。但在HMBC谱（图1）中δ6.35的质子（与δ94.8的叔碳相连）与C5，C7，C8，C10相关，δ6.19的质子（与δ99.9的叔碳相连）与C6，C7，C9，C10相关，这表明δ94.8的叔碳信号应归属为C6位，δ99.9的叔碳信号应归属为C8位。许多文献（Wagner等，1976；Markham等，1978；Lallemand等，1977；Wolbis，1989；龚运淮，1986）都将5，7－二羟基取代黄酮类化合物C6的碳谱数据推定为C8，C8的碳谱数据推定为C6位。

对比化合物**1**和**2**的^{13}C NMR数据，表明**1**的A、C环及糖的类型和连接方式与2相同。1的^{1}H NMR谱中δ3.91（3H，s），δ3.86（3H，s）以及^{13}C NMR谱中δ61.2（CH_3），δ56.9（CH3）表明2个甲氧基分别归属在B环的4′和3′位。故确定1为5，7，5′－三羟基－3′，4′－二甲氧基黄酮3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙。

化合物3　IR、UV、^{1}H和^{13}C NMR谱表明**3**为**5**，7，3′，4′四氧取代黄酮鼠李糖甙。从HMQC、HMBC判断，δ57.2的甲氧基位于C4′位。鼠李糖C1位的质子δ5.36（d，1.7）与甙元黄酮醇的3位碳相关，表明糖连在C3位。故确定化合物3为5，7，3′－三羟基－4′－甲氧基黄酮3－O－α－L－吡喃鼠李糖甙。在HMBC谱中δ6.36的质子（与δ94.8的叔碳

相连）与C5，C7，C8，C10相关，δ6.19的质子（与δ99.9的叔碳相连）与C6，C7，C9，C10相关，表明δ94.8的叔碳信号应归属为C6位；δ99.9的叔碳信号应归属为C8位。因此，进一步确证A环为5，7-二羟基取代黄酮类化合物C6和C8位的归属都须修正如图1所示。

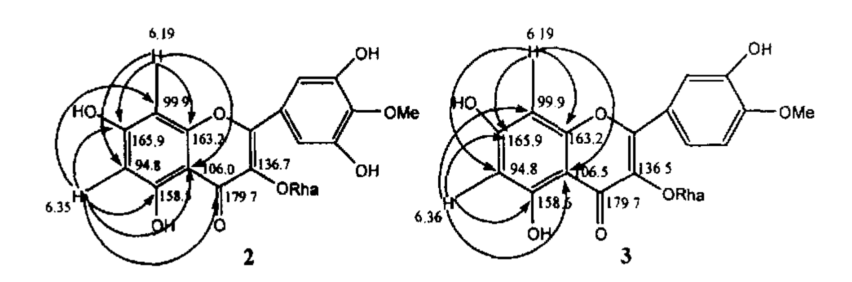


图1 化合物2和3的一些重要的碳-氢远程相关

Fig.1 The Key $^{1}H-^{13}C$ long-range correlations of compounds 2 and 3

实验部分

样品于1997年11月采自云南省西双版纳，经中科院西双版纳热带植物园王洪副研究员鉴定为*Clausena excavata*。UV用210型分光光度仪测定。IR用Perkin-Elmer 577型分光光度仪测定。MS用VG-Autospec-3000质谱仪测定。1D NMR谱用Bruker AM-400型核磁共振仪测定（TMS为内标）；2D NMR谱用Bruker DRX-500型核磁共振仪测定。

小叶臭黄皮风干的枝叶（地上部分）6.0 kg粉碎后用90%乙醇回流提取3次，浓缩得棕色浸膏，分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和水提取。乙酸乙酯部分60g反复经硅胶柱层析、葡聚糖凝胶LH-20柱层析，分别得化合物**1**（7 mg）、**2**（200 mg）、**3**（26 mg）、**4**（20 mg）和**5**（5 mg）。

化合物1，$C_{23}H_{24}O_{12}$，UV λ_{max}^{MeOH}nm：209，254，259.5，333；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3410，1657，1611；FABMS（m/z）：493 [M+1]$^+$，347；1H NMR（CD_3OD，δ）：7.00（2H，s，H-2′ and H-6′），6.39（1H，d，2.1，H-6），6.21（1H，d，2.1，H-8），5.34（1H，d，1.7，H-1 of Rha），4.20（1H，dd，3.4，1.7，H-2 of Rha），3.91（3H，s，C4′-OMe），3.86（3H，s，C3′-OMe），3.73（1H，dd，9.4，3.4，H-3 of Rha），3.31（2H，m，H-4 and H-5 of Rha），0.92（3H，d，5.7，H-6 of Rha）；^{13}C NMR见表1。

化合物2，$C_{22}H_{22}O_{12}$，UV λ_{max}^{MeOH}nm：210，264.5，337；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3391，1658，1615，1511，1453，1202，1137，1055；EIMS（70ev，m/z）：332 [M-Rha]$^+$，304，287，262；^1H NMR（CD_3OD，δ）：6.88（2H，s，H-2′ and H-6′），6.35（1H，d，2.1，H-6），6.19（1H，d，2.1，H-8），5.30（1H，d，1.7，H-1 of Rha），4.22（1H，dd，3.3，1.7，H-2 of Rha），3.87（3H，s，C4′-OMe），3.77（1H，m，H-3 of Rha），3.33（2H，m，H-4 and H-5 of Rha），0.93（3H，d，5.7，H-6 of Rha）；^{13}C NMR见表1。

化合物3，$C_{22}H_{22}O_{11}$，UV λ_{max}^{MeOH}nm：205.5，254，259，334；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3383，1657，1608，1497，1446，1205，1092，1062；FABMS（m/z）：461 $[M-1]^+$；1H NMR（CD_3OD，δ）：7.41（1H，dd，8.5，2.2，H-6′），7.33（1H，d，2.1，H-2′），7.07（1H，d，8.5，H-5′），6.36（1H，d，2.2，H-6），6.19（1H，d，2.1，H-8），5.36（1H，d，1.7，H-1 of Rha），4.22（1H，dd，3.4，1.7，H-2 of Rha），3.93（3H，s，C4′-OMe），3.74（1H，dd，9.1，3.4，H-3 of Rha），3.35（2H，m，H-4 and H-5 of Rha），0.93（3H，d，5.6，H-6 of Rha）；^{13}C NMR见表1。

化合物4，$C_{23}H_{24}O_{12}$，UV λ_{max}^{MeOH}nm：209.5，249，261，348.5；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3411，1655，1610，1500，1460，1364，1206，1106，1060；FABMS（m/z）：491 $[M-1]^+$，345；1H NMR（CD_3OD，δ）：7.18（2H，s，H-2′ and H-6′），6.39（1H，d，2.1，H-6），6.20（1H，d，2.1，H-8），5.38（1H，d，1.7，H-1 of Rha），4.18（1H，dd，3.4，1.7，H-2 of Rha），3.91（6H，s，C3′-OMe and C5′-OMe），3.75（1H，m，H-3 of Rha），3.35（2H，m，H-4 and H-5 of Rha），0.92（3H，d，5.7，H-6 of Rha）；^{13}C NMR见表1。

表1 化合物1~5的^{13}C NMR化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR data for compounds 1~5 in CD_3OD

C	1	2	3	4	5
2	159.0	159.0	158.9	159.2	159.3
3	136.7	136.7	136.5	136.3	136.5
4	179.7	179.7	179.7	179.6	180.0
5	158.7	158.5	158.6	158.6	158.6
6	**94.9**	**94.8** a	**94.8** a	**94.9** a	**94.6** a
7	166.2	165.9	165.9	165.9	165.9
8	**100.0**	**99.9** a	**99.9** a	**99.9** a	**99.9** a
9	163.3	163.2	163.2	163.2	163.2
10	106.0	106.0	106.5	106.0	106.1
1′	127.1	127.0	124.4	121.9	122.7
2′	106.4	109.9	116.7	108.3	131.9
3′	154.6	151.8	147.7	149.2	116.6
4′	136.7	139.4	151.7	140.3	161.6
5′	151.7	151.8	112.5	149.2	116.6
6′	111.6	109.9	122.7	108.3	131.9
Rha-1	103.6	103.6	103.5	103.4	103.6
2	71.9	71.9	71.9	71.8	71.9
3	72.1	72.0	72.0	72.1	72.0
4	72.3	72.1	72.2	72.3	72.2
5	73.2	73.3	73.3	73.2	73.3
6	17.7	17.7	17.7	17.7	17.6
-OMe	56.9（C3′）	60.9（C4′）	56.5（C4′）	57.2（C3′）	-
	61.2（C4′）			57.2（C5′）	

a 文献指定错误

化合物5，$C_{21}H_{20}O_{10}$，UV λ_{max}^{MeOH}nm：205，263，341；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3405，1650，1610；EIMS（70ev，m/z）：286［M－Rha］$^+$，258，231，186；^{1}H NMR（CD_3OD，δ）：7.78（2H，dt，9.6，2.9，H－2′ and H－6′），6.95（2H，dt，9.6，2.9，H－3′ and H－5′），6.38（1H，d，2.1，H－6），6.20（1H，d，2.1，H－8），5.37（1H，d，1.7，H－1 of Rha），4.22（1H，dd，3.3，1.7，H－2 of Rha），3.72（1H，m，H－3 of Rha），3.36（2H，m，H－4 and H－5 of Rha），0.92（3H，d，5.7，H－6 of Rha）；^{13}C NMR 见表1。

致谢 波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植化室仪器组测定。

〔参考文献〕

中国科学院昆明植物所编，1995. 云南植物志［M］. 第6卷，北京：科学出版社，759－761

龚运淮，1986. 天然有机化合物的^{13}C核磁共振化学位移［M］. 昆明：云南科技出版社，163－170

商立坚，文光裕，郝小江等，1993. 臭黄皮中的新大环内酰胺［J］. 云南植物研究，**15**（3）：299－302

Lakshmi V, Prakash D, Raj K, *et al*, 1984. Monoterpenoid furanocoumarin lactones from *Clansena anisata*［J］. *Phytochemistry*, **23**（11）：2629－2631

Lallemand J Y, Duteil M, 1977. ^{13}C NMR spectra of Quercetin and Rutin［J］. *Organic Magnetic Resonance*, **3**（9）：179－180

Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al*, 1978. Carbon－13 NMR studies of flavonoids［J］. *Tetrahedron*, **34**：1389－1397

Wagner H, Chari V M, Sonnenbichler J, 1976. ^{13}C－NMR－spektren natürlich vorkommender flavonoide［J］. *Tetrahedron Letters*, **20**：1799－1802（Ger.）

Wolbis M, 1989. Flavonol glycosides from *Sedum album*［J］. *Phytochemistry*, **28**（8）：2187－2189

致 谢

《云南植物研究》学报在2000年中国科学院优秀期刊评比中荣获一等奖。感谢各位编委、审稿专家、广大作者和读者对本刊的多年来的大力支持，我们的成绩与大家的努力工作是分不开的。在此编辑部全体人员对各位表示衷心的感谢，并诚恳希望在今后的工作中，各位专家和学者能一如既往支持我们的工作，力争我刊能更上一个新的台阶，为繁荣我国的植物学研究工作作出更大的贡献。

《云南植物研究》编辑部